

- [10] Kristallstrukturanalyse von **1**:  $C_{40}H_{86}BiLiO_4P_6$ ,  $M_r = 1032.83$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 11.727(2)$ ,  $b = 17.710(3)$ ,  $c = 26.131(4)$  Å,  $\beta = 102.268(4)^\circ$ ,  $V = 5303.2(15)$  Å $^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.292$  Mg m $^{-3}$ ,  $F(000) = 2136$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 3.538$  mm $^{-1}$ ,  $T = 223(2)$  K. Die Datensammlung erfolgte auf einem Siemens-P4-Diffraktometer. 7316 Reflexe (5696 unabhängige,  $R_{\text{int.}} = 0.0884$ , absorptionskorrigiert  $T_{\text{max.}} = 0.756$ ,  $T_{\text{min.}} = 0.327$ , 467 Parameter) wurden an einem schockgekühlten Kristall ( $0.30 \times 0.30 \times 0.15$  mm $^3$ ) im Öltropfen im Bereich von  $2.6^\circ \leq 2\theta \leq 42^\circ$  gesammelt. Der Kristall streute im hohen  $2\theta$ -Bereich allerdings nur schwach. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit Volle-Matrix-kleinste-Quadrat-Verfahren gegen  $F^2$  verfeinert. Hohe Auslenkungsparameter für die Atome der THF-Liganden sprechen für eine Konformationsfehlordnung. Daraufhin wurden drei Kohlenstoffatome auf je zwei Positionen mit einem Besetzungsfaktor von ca. 0.5 verfeinert; chemisch äquivalente Bindungen in den Liganden wurden mit Restraints mit einer Standardabweichung von 0.01 Å einander angeglichen. Alle Nichtwasserstoffatome auf vollbesetzten Lagen wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome der Methylen- und Methylgruppen wurden auf idealisierten Lagen eingeführt und nach dem Reitermodell verfeinert. Max./min. Restelektronendichte 1.063/-1.270 e Å $^{-3}$ .  $R_1 = 0.0654$  [ $I > 2\sigma(I)$ ] und  $wR_2 = 0.1423$  (alle Daten). Verwendete Programme siehe Lit. [14]. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-114097“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [11] Zum Beispiel Bi $^{III}$ -Halogenide: A. Schier, J. M. Wallis, G. Müller, H. Schmidbauer, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 742; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 757; N. J. Mammona, A. Zalkin, A. Landers, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 297; C. L. Raston, G. L. Rowbottom, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 1372; L. P. Battaglia, A. B. Corradi, I. M. Vezzosi, F. A. Zanol, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 1675.
- [12] D. H. R. Barton, B. Charpoit, E. T. H. Dau, W. B. Motherwell, C. Pascard, C. Pichon, *Helv. Chim. Acta* **1984**, 67, 586; X. Chen, Y. Yamamoto, K. Akiba, S. Yoshida, M. Yasui, F. Iwasaki, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 6653; S. Satoshi, M. Yasui, F. Iwasaki, Y. Yamamoto, X. Chen, K. Akiba, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1994**, 50, 151.
- [13] C. J. Carmalt, A. H. Cowley, A. L. Hector, N. C. Norman, I. P. Parkin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1987; G. C. Allen, C. J. Carmalt, A. H. Cowley, A. L. Hector, S. Kamepalli, Y. G. Lawson, N. C. Norman, I. P. Parkin, L. K. Pickard, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 1385.
- [14] a) N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, 39, 158; b) SHELXTL PC version 5.03, Siemens Analytical Instruments, Madison, WI, **1994**.

## Doppelte Insertion von koordinierten Phosphanylalkinliganden in eine Pt-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Bindung\*\*

Jonathan P. H. Charmant, Juan Forniés,\* Julio Gómez, Elena Lalinde,\* M. Teresa Moreno, A. Guy Orpen und Santiago Solano

Die Bildung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen durch Übergangsmetallvermittelte Reaktionen gehört zu den Hauptzielen der metallorganischen Chemie und spielt eine wichtige Rolle bei der Planung von effizienten und selektiven Prozessen.<sup>[1]</sup> Die intramolekulare Kupplung von Alkinen und ähnlichen C<sub>2</sub>-Liganden (Alkinyl, Vinyl, Vinyliden) ist besonders interessant, weil sie eine effektive Methode für die Synthese von nützlichen organischen Produkten ist.<sup>[2]</sup> Die leichte Wanderung und Insertion von C≡C-Einheiten in M-H- und M-C-Bindungen scheint nicht nur für diese Reaktionen entscheidend zu sein, sondern auch für viele katalytische Prozesse.<sup>[1, 2]</sup> In der Regel sind Bindungen zwischen einem Metall- und einem perfluorosubstituierten Kohlenstoffatom ziemlich inert gegenüber Insertionen, und man weiß nur sehr wenig über die Insertion von Acetylenfragmenten in die stabilen M-R<sub>F</sub>-Bindungen.<sup>[3]</sup>

Wir berichten hier über die erste doppelte Insertion von koordiniertem (Phenylethynyl)phosphoran PPh<sub>2</sub>C≡CPh in eine Pt-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Bindung. Die Phosphanylalkine PPh<sub>2</sub>C≡CR sind sehr vielseitige Verbindungen: Diese Liganden können nicht nur auf verschiedene Arten koordinieren,<sup>[4]</sup> sondern in einigen Fällen unter Spaltung der P-C(Alkin)-Bindungen in Phosphid- und Alkinylfragmente übergehen, die weitere Kupplungsreaktionen mit geeigneten ungesättigten Molekülen eingehen können.<sup>[4a,b, 5]</sup> Auch Insertionen in reaktive M-H- oder M-C-Bindungen sind bekannt,<sup>[6]</sup> und in mehreren neuen Veröffentlichungen werden oxidative Alkinkupplungsprozesse mit diesen ungesättigten phosphorsubstituierten Alkinen beschrieben.<sup>[7]</sup>

Wir haben kürzlich gezeigt, daß die Tetrahydrofuranliganden der sehr reaktiven Verbindung *cis*-[Pt(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>]**1** leicht durch Alkine<sup>[8a]</sup> oder Alkinylmetallkomplexe<sup>[8b-d]</sup> ersetzt werden können. Die Reaktion von **1** mit *cis*-[PtX<sub>2</sub>

[\*] Prof. Dr. J. Forniés

Departamento de Química Inorgánica

Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón

Universidad de Zaragoza-Consejo Superior de Investigaciones

Científicas

E-50009 Zaragoza (Spanien)

Fax: (+349) 76-761187

E-mail: forniesj@posta.unizar.es

Dr. E. Lalinde, Dr. M. T. Moreno, S. Solano

Departamento de Química

Universidad de La Rioja

E-26001 Logroño (Spanien)

Fax: (+349) 41-259431

E-mail: elena.lalinde@dq.unirioja.es

Dr. J. P. H. Charmant, J. Gómez, Prof. Dr. A. G. Orpen

School of Chemistry, University of Bristol (Großbritannien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der D.G.E.S. (Spanien, Projekt PB95-0003C02-01 02) und der Universität von La Rioja (Projekt API-99/B17, Stipendium für J.G.) gefördert.

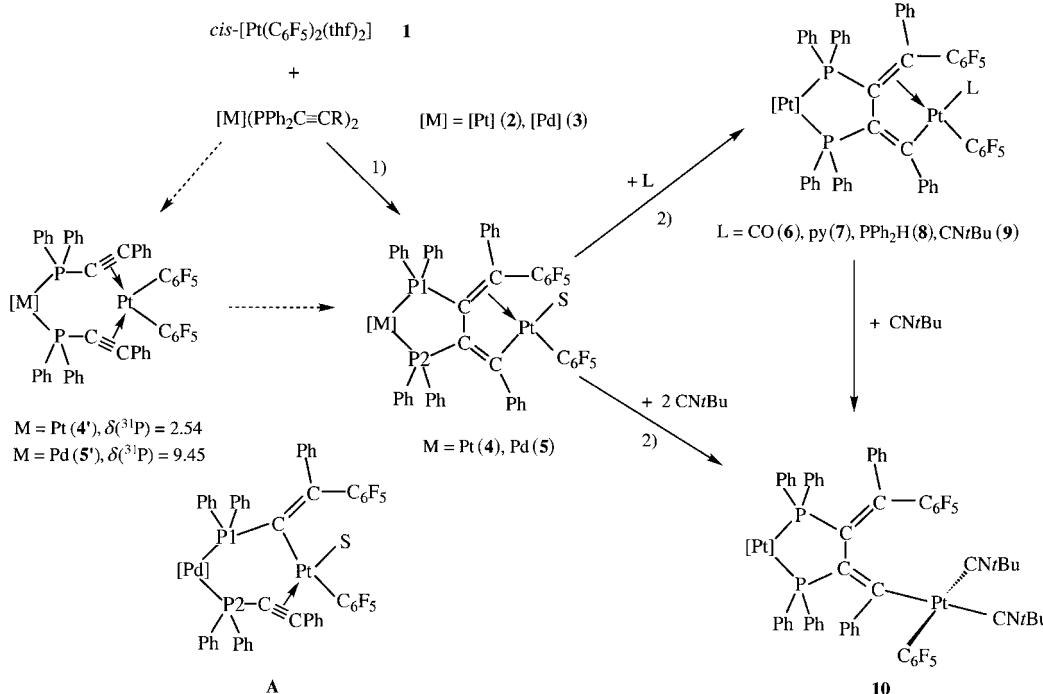
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (experimentelle Verfahren und spektroskopische Daten der Produkte) sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

$(PPh_2C\equiv CR')_2$ ] ( $X = Cl$ ,  $C\equiv CR$ ;  $R' = Ph$ ,  $tBu$ ) liefert jedoch nur homoverbrückte –  $(\mu-X)_2$  ( $X = Cl$ ,<sup>[8c]</sup>  $C\equiv CR$ <sup>[8f]</sup>) – oder heteroverbrückte –  $(\mu-PPh_2C\equiv CR)(\mu-Cl)$ <sup>[8c]</sup> – zweikernige Komplexe. Um die Koordination von zwei  $PPh_2C\equiv CR$ -Molekülen als Brückenliganden zu erzwingen, untersuchten wir die Reaktion von **1** mit den Komplexen *cis*-[ $M(C_6F_5)_2-(PPh_2C\equiv CR)_2$ ] ( $M = Pt$  (**2**),  $Pd$  (**3**);  $R = Ph$  (**a**),  $tBu$  (**b**)), die nach Standardmethoden hergestellt wurden (siehe Hintergrundinformationen). Zu unserer Überraschung führten diese Reaktionen nicht zu den erwarteten bis $[\mu-\kappa P:(\eta^2)-(PPh_2C\equiv CR)]$ -verbrückten  $\eta^2$ -Alkinkomplexen **4'** und **5'** (siehe Schema 1), sondern zu ungewöhnlichen Kupplungsprodukten.

Wie in Schema 1 dargestellt, reagierten die *tert*-Butylderivate **2b** und **3b** nicht mit **1**, auch nicht unter Rückflußbedingungen ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 5 h bei **2b** oder 1 h bei **3b**). Die Phenylethinylkomplexe **2a** und **3a** reagieren jedoch mit einer äquimolaren Menge **1** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zu den gelben zweikernigen Komplexen **4** (82 %) bzw. **5** (66 %), die einen ungewöhnlichen 2,3-Bis(diphenylphosphanyl)-1,3-butadien-1-yl-Liganden enthalten, der als zweizähniger  $\mu$ -1(3,4- $\eta$ , $\kappa C$ ): $2\kappa^2P,P'$ -Brückenligand fungiert. Durch IR- und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie (282.4 MHz) wurde nicht nur die Gegenwart einer  $\text{C-C}_6\text{F}_5$ -Einheit in **4** und **5** eindeutig nachgewiesen, sondern auch das Vorhandensein von vier verschiedenen Arten von  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Einheiten, was auf eine asymmetrische Struktur schließen lässt. Entsprechend werden zwei verschiedene  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale beobachtet ( $^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): **4**:  $\delta = 24.81$  (d,  $^1J_{\text{Pt}1,\text{P}2} = 2284$ ,  $^3J_{\text{Pt}1,\text{P}2} = 276$  Hz), 36.03 (d,  $^1J_{\text{Pt}2,\text{P}1} = 2251$ ,  $J_{\text{P}2,\text{P}1} \approx 7$  Hz); **5**:  $\delta = 37.71$  (br.,  $^3J_{\text{Pt}1,\text{P}2} = 270$  Hz), 42.14 (br.s); Pt1 stammt von **1**), aber zur eindeutigen Bestimmung der Art des unsymmetrischen Brückenliganden war eine Kristallstrukturanalyse notwendig.

Der Komplex **4** kristallisiert leicht aus verschiedenen Lösungsmitteln, aber keiner der erhaltenen Kristalle war für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet. Eine röntgenkristallographische Untersuchung von **5** wurde ebenfalls durchgeführt, aber Fehlordnungen an den Lösungsmittelkoordinationsstellen der Pt-Zentren (partielle Besetzung durch THF oder H<sub>2</sub>O) verhinderten eine befriedigende Verfeinerung.<sup>[9]</sup> Ungeachtet dessen deutete die Untersuchung an, daß die beiden Acetylenfragmente der Vorstufe **2** oder **3** mit einer der C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Gruppen von **1** zu einem 2,3-Bis(diphenylphosphanyl)-butadienyl-Liganden reagiert hatten, der die beiden Metallzentren verbrückt (Schema 1). Dies wird durch Röntgenuntersuchungen an Komplexen bestätigt, die durch Substitution des Liganden S entstehen (siehe unten). Einige ähnliche  $\eta^3$ -Butadienyl-(3,4- $\eta$ , $\kappa$ C')-Grundgerüste wurden früher durch Insertion von zwei Alkinen in Ru-X- (X = H, Me)<sup>[10a]</sup> oder Pd-X-Bindungen (X = Cl, Ph)<sup>[10b,c]</sup> oder in cyclometallierte Pd<sup>II</sup>- oder Ni<sup>II</sup>-Komplexe erhalten.<sup>[11]</sup> In anderen Systemen zeigt die Butadienyleinheit stets symmetrische oder asymmetrische  $\eta^3$ -allylische (über C2-C4) oder  $\eta^1$ -Bindungen (über C2).<sup>[12]</sup>

Bei der Reaktion von **1** mit **2a** oder **3a** bei Raumtemperatur wurden keine Zwischenstufen nachgewiesen. Auf der Grundlage der ersten experimentellen Ergebnisse bei niedrigen Temperaturen ( $^{31}\text{P}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie zwischen  $-50$  und  $-10^\circ\text{C}$ ) postulieren wir jedoch, daß die Bildung von **4** und **5** schrittweise erfolgt. So wurden bei der Reaktion von **2a** mit **1** bei  $-50^\circ\text{C}$  neben dem erwarteten  $\eta^2$ -Alkinaddukt **4'** die Vorstufen (**2a:1:4'**  $\approx 1:1:0.4$ ) nachgewiesen und vollständig charakterisiert ( $\delta(^{31}\text{P}) = 2.15$  ( $^1J_{\text{P},\text{P}} = 2341$  Hz);  $\delta(^{19}\text{F}) \approx -116.1$  (br.),  $-120.1$  (br., *o*-F),  $-153.98$  (t),  $-160.5$  (*p*-F, Überlappung mit dem Signal für *p*-F von **1**),  $-163.0$  (m, *m*-F)). Bei  $-20^\circ\text{C}$  wurde der Komplex **4** nachgewiesen. Seine Bildung und das allmähliche und gleich-



Schema 1. Synthese von **4–10**. 1)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 0–10 °C, 45 min. 2)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Raumtemperatur, 5–30 min.  $[\text{M}] = \text{cis-}\text{M}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ , M = Pt, Pd; R = Ph (**a**), *t*Bu (**b**), py = Pyridin, S = (thf)<sub>x</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>1-x</sub>. (Ergebnisse der <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie bei –30 °C.)

zeitige Verschwinden von **4'** und den Reaktanten verläuft bei  $-10^{\circ}\text{C}$  glatt und ist nach ungefähr 6 h beendet.

Im System **2a/1** konnten keine weiteren Zwischenstufen beobachtet werden. Bei der Reaktion von **3a** mit **1** zeigen das  $^{31}\text{P}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum bei  $-50^{\circ}\text{C}$  jedoch, daß zusätzlich zu den Vorstufen und dem  $\eta^2$ -Alkinaddukt **5'** ( $\delta(\text{P}) = 9.27$ ) ein neues Intermediat (**A**, Schema 1) gebildet wird (**3a:5':A**  $\approx 0.54:0.29:0.17$ ). Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum dieser Vorstufe enthält zwei Signale ( $\delta(\text{P}) = 11.16$  (br.),  $-3.29$  (br.)), und besonders die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Signale für eine  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Gruppe ( $\delta(\text{F}) = -127.14, -129.5$  (*o*-F),  $-151.5$  (*p*-F),  $-156.8, -158.6$  (*m*-F)) sind für eine C-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Einheit typisch und rechtfertigen eine Formulierung als monoinsertierte Alkin/Vinyl-Spezies **A**. Läßt man die Reaktionstemperatur steigen, kann man bei  $-10^{\circ}\text{C}$  deutlich die Bildung von **5** beobachten. Bei dieser Temperatur verschwinden die NMR-Signale von **3a**, **5'** und **A** allmählich (in nahezu konstantem Verhältnis), und gleichzeitig nehmen die Signale von **5** zu. Auch diese Umwandlung ist sehr langsam und benötigt etwa 12 h bis zum vollständigen Umsatz.

Obwohl wir keine experimentellen Hinweise auf ein analoges monoinsertiertes Produkt im Pt/Pt-System haben und die Struktur der Zwischenstufe **A** unter Vorbehalt zugeordnet wurde, scheint die Beteiligung von **A** am vorgeschlagenen Reaktionsweg vom chemischen Standpunkt aus vernünftig zu sein und stimmt mit den Ergebnissen aus früheren Versuchen an cyclometallierten Palladium(II)-komplexen und Acetylenen überein.<sup>[11b]</sup> Interessanterweise bildet sich in einem Donorlösungsmittel wie Aceton weder **4/5** noch **4'/5'**, was nahelegt, daß die Nähe der Acetylenfragmente im anfänglichen Addukt wahrscheinlich eine große Rolle im Aktivierungsprozeß spielt. Die Bildung von asymmetrischen Diphosphanen durch metallvermittelte Aktivierung<sup>[13]</sup> oder Kupplung<sup>[7a,c]</sup> von zwei Alkinylphosphanen wurde bereits beschrieben, aber unseres Wissens fand die „migratorische Insertion“ eines Acetylenfragments in eine M-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Bindung hier erstmals statt. Es ist erwähnenswert, daß einige Ti- und Pd-Pentafluorbenzimidoylderivate ( $\text{C}(\text{C}_6\text{F}_5)=\text{NR}$ ) durch Insertionsreaktionen von Isocyaniden in M-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Bindungen erhalten wurden.<sup>[14]</sup> Espinet et al. zeigten, daß die Addition von Pd-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> an koordinierte Olefine ebenfalls relativ leicht verläuft.<sup>[15]</sup>

Um die Struktur des neuen Brückenliganden zu bestätigen, haben wir die Reaktivität des stabileren Komplexes **4** gegenüber verschiedenen neutralen Liganden untersucht. Wie erwartet wurden die Diplatinderivate **6–9** (Schema 1) leicht als gelbe (**6**, **9**) oder orangefarbene (**7**, **8**) luftstabile mikrokristalline Feststoffe durch Versetzen von **4** mit äquimolaren Mengen des entsprechenden Liganden L erhalten (siehe Hintergrundinformationen). Die  $\eta^2$ -Olefin-Wechselwirkung scheint recht stark zu sein, weil nur die Reaktion von **4** mit CNtBu (Molverhältnis 1:2) zur Öffnung des Chelatringes führt und **10** als zitronengelben mikrokristallinen Feststoff liefert (78 % Ausbeute).

Neben der vollständigen spektroskopischen und analytischen Charakterisierung der Komplexe **6–10** wurden die Festkörperstrukturen von **8** und **10** durch Einkristallröntgenbeugung bestimmt.<sup>[16]</sup> Die Molekülstruktur von **8** (Abbildung 1) bestätigt eindeutig, daß die Reaktion von **1** mit **2a** zur

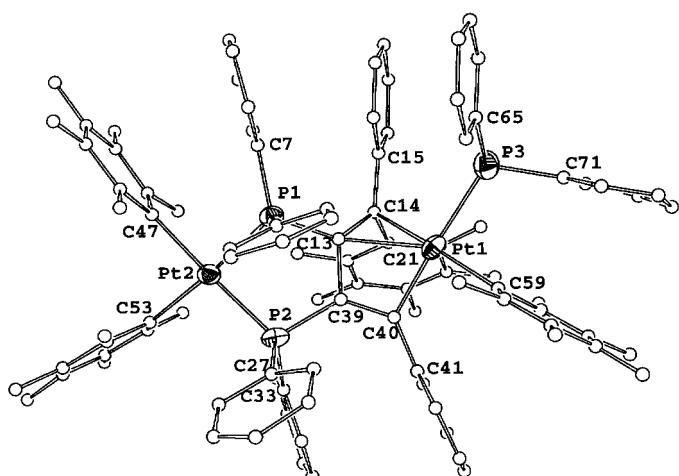


Abbildung 1. Molekülstruktur von **8**. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [ $^{\circ}$ ]: Pt1-C40 2.022(9), Pt1-C14 2.322(9), Pt1-C13 2.396(9), Pt2-P1 2.300(3), Pt2-P2 2.279(3), C13-C14 1.430(13), C13-C39 1.516(12), C39-C40 1.369(15); C14-C13-C39 118.2(9), C14-C13-P1 130.5(7), C39-C13-P1 108.1(7), C13-C14-Pt1 75.2(5), C40-C39-C13 111.1(9), C40-C39-P2 129.8(7), C13-C39-P2 118.7(7), C39-C40-Pt1 101.0(7).

Bildung eines Butadienyldiphosphanliganden führt, der sich als typischer Diphosphanligand an die Pt<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-Einheit und als Vinyl-Olefin-Ligand ( $\sigma:\eta^2$ ) an das Pt<sub>1</sub>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)PPh<sub>2</sub>H-Fragment anlagert. Die interatomaren Abstände und Winkel an der Butadienylkette liegen im erwarteten Bereich.<sup>[10, 11]</sup> Die Phenyl- und PPh<sub>2</sub>-Gruppe stehen nicht nur in der Vinyleneinheit, sondern auch im  $\eta^2$ -Alkenfragment *cis* zueinander, was darauf hindeutet, daß der gesamte Insertionsprozeß wahrscheinlich hochregioselektiv ist. Eine *trans*-Anordnung an der  $\eta^2$ -Alkenbindung zeigt sich gewöhnlich an verwandten Butadienylgerüsten, die durch doppelte Insertion von Alkinen in Cyclopalladatkomplexe gebildet werden.<sup>[11]</sup>

Diese Ergebnisse bestätigen somit frühere Hinweise auf die gesteigerte Reaktivität von unkoordinierten C=C-Bindungen in der Nähe von Metallzentren in Phosphanylacylenkomplexen. Zur Zeit arbeiten wir daran, diese Reaktionen auf andere PPh<sub>3-x</sub>(C≡CR)<sub>x</sub>-Phosphane ( $x=1–3$ ) auszuweiten und die chemische Reaktivität der entstehenden Spezies zu untersuchen.

Eingegangen am 5. März,  
veränderte Fassung am 5. Juli 1999 [Z 13115]  
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 3058–3061

**Stichwörter:** Alkine • Insertionen • Platin • P-Liganden

- [1] a) J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, 2. Aufl., University Science Books, Mill Valley, CA, **1987**; b) D. B. Grotjahn in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Bd. 12 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1995**, Kap. 7.3, S. 741, zit. Lit.  
[2] a) J. R. Berenguer, J. Forniés, E. Lalinde, F. Martínez, L. Sanchez, B. Serrano, *Organometallics* **1998**, *17*, 1640; b) F. Guerin, D. H. Conville, J. J. Vittal, G. A. P. Yap, *Organometallics* **1998**, *17*, 1290; c) A. Evenzahav, N. J. Turro, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10835; d) E. D. Jemmis, K. T. Gijn, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6952, zit. Lit.; e) H.-F. Klein, M. Heiden, M. He, T. Jung, *Organometallics* **1997**, *16*, 2003; f) B. M. Trost, M. T. Sorvm, C. Chan, A. E. Harms, G. Rühter, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 698, zit. Lit.

- [3] a) A. J. Canty in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Bd. 9 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, 1995, Kap. 5; b) P. M. Maitlis, P. Espinet, M. J. Russell in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Bd. 6 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, 1982, Kap. 38.4; c) R. Usón, J. Forniés, *Adv. Organomet. Chem.* **1988**, 28, 219; d) J. Browning, M. Green, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 97.
- [4] Übersichtsartikel: a) M. J. Went, *Polyhedron* **1995**, 14, 465, zit. Lit.; b) A. J. Carty, *Pure Appl. Chem.* **1982**, 54, 113; siehe auch: R. S. Dickson, T. Simone, R. J. Parker, G. D. Fallou, *Organometallics* **1997**, 16, 1531; E. Lonattani, A. Lledós, J. Suades, A. Alvarez-Lorena, J. F. Piniella, *Organometallics* **1995**, 14, 1053.
- [5] a) E. Delgado, Y. Chi, W. Wang, G. Hogart, P. J. Low, G. D. Enright, S.-M. Peng, G.-H. Lee, A. J. Carty, *Organometallics* **1998**, 17, 2936; b) P. Blenkiron, G. D. Enright, P. J. Low, J. F. Corrigan, N. J. Taylor, Y. Chi, J.-Y. Saillard, A. J. Carty, *Organometallics* **1998**, 17, 2447; c) M. H. A. Benvenutti, M. D. Vargas, D. Braga, F. Grepioni, B. E. Mann, S. Naylor, *Organometallics* **1993**, 12, 2947, zit. Lit.
- [6] a) P. Rosa, P. Le Floch, L. Ricard, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 9417; b) Y. Miquel, A. Igau, B. Donnadieu, J. P. Majoral, L. Dupuis, N. Pirio, P. Meunier, *Chem. Commun.* **1997**, 279; *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 3504; c) W. Imhof, B. Eber, G. Huttner, C. Emmerich, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 447, 21; d) D. Montlo, J. Suades, F. Dahan, R. Matthieu, *Organometallics* **1990**, 9, 2933; e) E. Sappa, G. Pasquinelli, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio Camellini, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 601.
- [7] a) M. A. Bennett, C. J. Cobley, E. Wenger, A. C. Willis, *Chem. Commun.* **1998**, 1307; b) A. Mahieu, Y. Miquel, A. Igau, B. Donnadieu, J. P. Majoral, *Organometallics* **1997**, 16, 3086; c) D. K. Johnson, T. Rukachaisirikul, Y. Sun, N. J. Taylor, A. J. Canty, A. J. Carty, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 5544.
- [8] a) R. Usón, J. Forniés, M. Tomás, B. Menjón, C. Fortuño, A. J. Welch, D. E. Smith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 275; b) J. Forniés, M. A. Gómez-Saso, E. Lalinde, F. Martínez, M. T. Moreno, *Organometallics* **1992**, 11, 2873; c) I. Ara, J. R. Berenguer, E. Eguizabal, J. Forniés, E. Lalinde, A. Martín, F. Martínez, *Organometallics* **1998**, 17, 4578; d) J. R. Berenguer, L. R. Falvello, J. Forniés, E. Lalinde, M. Tomás, *Organometallics* **1993**, 12, 6; e) J. Forniés, E. Lalinde, A. Martín, M. T. Moreno, A. J. Welch, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 1333; f) I. Ara, L. R. Falvello, S. Fernández, J. Forniés, E. Lalinde, A. Martín, M. T. Moreno, *Organometallics* **1997**, 16, 5923.
- [9] I. Ara, Universidad de Zaragoza, persönliche Mitteilung.
- [10] a) M. I. Bruce, A. Catlow, M. G. Humphrey, G. A. Koutsantonis, M. R. Snow, E. R. T. Tieckink, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 338, 59, zit. Lit.; b) P. M. Maitlis, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 200, 161; c) E. A. Kelley, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 167.
- [11] a) J. Albert, J. Granell, J. Sales, J. Xolans, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 379, 177; b) A. D. Ryabov, R. van Eldik, G. Le Borgne, M. Pfeffer, *Organometallics* **1993**, 12, 1386; c) J. P. Sutter, M. Pfeffer, A. De Cian, J. Fisher, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 11, 386; d) G. Zhao, Q.-G. Wang, T. C. W. Mak, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, 9, 2253; e) J. Vicente, I. Saura-Llamas, J. Turpin, M. C. Ramirez de Avellano, P. G. Jones, *Organometallics* **1999**, 18, 2683.
- [12] a) C. Slagrove, K. Mereiter, R. Schmid, K. Kirchner, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6175; b) C. P. Casey, S. Chung, Y. Ha, D. R. Powell, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, 265, 127; c) D. Huang, M. Olivan, J. C. Huffman, O. Eisenstein, K. G. Caulton, *Organometallics* **1998**, 17, 4700; d) C. S. Yi, N. Liu, A. L. Rheingold, L. M. Liable-Sands, *Organometallics* **1997**, 16, 3910; e) H. Werner, R. Wiedemann, P. Steiner, J. Wolf, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 127; f) A. C. Dema, C. M. Lukehart, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, 264, 193; g) S. A. Benyunes, L. Brandt, A. Fries, M. Green, M. F. Mahon, T. M. Papworth, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 3785; h) A. C. Dema, C. M. Lukehart, A. T. McPhail, D. R. McPhail, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7229; i) A. Furlani, M. V. Russo, A. C. Villa, A. G. Manfredoti, C. Guastini, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 2154.
- [13] a) A. J. Carty, S. E. Jacobson, R. T. Simpson, N. J. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 7254; b) A. J. Carty, D. K. Johnson, S. E. Jacobson, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 5612; c) N. J. Taylor, S. E. Jacobson, A. J. Carty, *Inorg. Chem.* **1975**, 11, 2648; siehe auch: d) A. J. Carty, G. Hogarth, G. Enright, G. Frapper, *Chem. Commun.* **1997**, 1883.
- [14] a) A. Dormond, A. Dahchour, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 193, 321; b) R. Usón, J. Forniés, P. Espinet, E. Lalinde, P. G. Jones, G. M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 288, 249, zit. Lit.
- [15] A. C. Albeniz, P. Espinet, Y.-S. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7145, zit. Lit.
- [16] Kristallstrukturanalyse von **8** ( $C_{74}F_{20}H_{36}P_3Pt_2$ ): orthorhombisch, Raumgruppe  $Pca\bar{2}_1$ ,  $a = 23.197(2)$ ,  $b = 14.068(2)$ ,  $c = 23.264(2)$  Å,  $V = 7591.8(11)$  Å $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\mu = 3.83$  mm $^{-1}$ ,  $T = 173(2)$  K. Insgesamt wurden 47379 Reflexe gemessen, davon waren 17225 unabhängig ( $R(\text{int}) = 0.0534$ ). Verfeinerung gegen  $R_1 = 0.048$ ,  $wR_2 = 0.116$  und  $S = 0.999$ . Die kristallographischen Daten (ohne Strukturkoeffizienten) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-115339“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

## $\alpha$ -Alkyl- $\alpha$ -amino- $\beta$ -lactampeptide: Design, Synthese und konformative Eigenschaften\*\*

Claudio Palomo,\* Jesus M. Aizpurua,\* Ana Benito, Regina Galarza, Uttam K. Khamrai, Jordi Vazquez, Beatriz de Pascual-Teresa, Pedro M. Nieto und Anthony Linden

Das Konzept, nach dem zwei benachbarte  $\alpha$ -Aminosäuren in einem Peptid **1** (Abbildung 1) miteinander verknüpft werden, um eine einzelne Konformation zu stabilisieren, wurde in den frühen 80er Jahren von Freidinger et al.

[\*] Prof. Dr. C. Palomo, Prof. Dr. J. M. Aizpurua, A. Benito, Dr. R. Galarza, Dr. U. K. Khamrai  
Departamento de Química Orgánica  
Universidad del País Vasco  
Facultad de Química  
Apdo 1072, E-20080 San Sebastián (Spanien)  
Fax: (+349) 43-212-236  
E-mail: qoppanic@sc.ehu.es.  
Dr. J. Vazquez  
Departament de Química Orgànica  
Universitat de Barcelona, Barcelona (Spanien)  
Dr. B. de Pascual-Teresa  
(Computeranalyse)  
Departamento de Química Orgánica y Farmacéutica  
Universidad San Pablo, Madrid (Spanien)  
Dr. Pedro M. Nieto  
(NMR-Spektroskopie)  
Instituto de Investigaciones Químicas  
Centro de Investigaciones Científicas Isla de la Cartuja  
Sevilla (Spanien)  
Dr. A. Linden  
(Röntgenstrukturanalyse)  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
Zürich (Schweiz)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Universität des Baskenlandes (Projekte UPV 170.215-EA172/97 und 170.215-G47/98), vom Ministerio de Educacion y Cultura der spanischen Regierung (Projekt SAF-98-0159-CO2-01) sowie von der Gobierno Vasco (GV PI-123/98) gefördert. Wir danken dem CIEMAT (Spanien) für Computer-Rechenzeit und die Möglichkeit zur Nutzung der Einrichtungen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.